

**JP7138354**

**Title:**  
**IMPROVED CATALYST FOR POLYESTER FORMATION**

**Abstract:**  
Novel polyesterification catalysts comprising a phosphorus component and a titanium component are disclosed which are useful in preparing improved blends of polyester and polycarbonate resins.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138354

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/85	NMW			
63/183	NME			
C 0 8 K 3/00	K J Q			
C 0 8 L 67/02	L P E			
69/00	L P R			

審査請求 未請求 請求項の数28 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-155093	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成6年(1994)7月7日	(72) 発明者	ウィレム・フレデリック・ヘンドリック・ボ ーマン アメリカ合衆国、インディアナ州、エバン スビル、ログウッド・ドライブ、209番
(31) 優先権主張番号	0 9 0 6 0 7	(74) 代理人	弁理士 生沼 徳二
(32) 優先日	1993年7月12日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良されたポリエステル化触媒

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステル化反応に有効な触媒作用を発揮し、しかしエステル-カーボネート交換反応に触媒作用を示さない新規なポリエステル化触媒。

【構成】 ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂の改善された配合物の製造に有用な、燐成分及びチタン成分を含有してなる新規ポリエステル化触媒が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系。

【請求項 2】 触媒系が燐化合物及びチタン化合物の錯体を含んでなる請求項 1 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 3】 燐化合物とチタン化合物が約 3 : 1 未満のモル比で錯体中に存在する請求項 2 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 4】 燐化合物及びチタン化合物が約 2 : 1 未満のモル比で錯体中に存在する請求項 3 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 5】 前記モル比が約 1 : 1 未満である請求項 4 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 6】 燐化合物が燐酸エステル又は塩、亜燐酸エステル又は塩、亜燐酸又はホスフィン酸である請求項 2 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 7】 燐化合物が亜燐酸、ジフェニルホスファイト、フェニルホスフィン酸、ジブチルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト及び燐酸二水素ナトリウムから選ばれる請求項 5 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 8】 チタン化合物がチタンエステルである請求項 2 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 9】 チタン化合物がテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート又はテトラ 2-エチルヘキシルチタネートである請求項 8 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 10】 燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系を用いてポリエステルを製造し、ついで該ポリエステルをポリカーボネートと配合する工程を含んでなるポリエステル/ポリカーボネート配合物の製造法。

【請求項 11】 ポリエステルがポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)である請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】 ポリカーボネートがポリ(ビスフェノール A)カーボネートである請求項 10 記載の方法。

【請求項 13】 ポリエステル化触媒系が燐化合物及びチタン化合物の錯体を含んでなる請求項 10 記載の方法。

【請求項 14】 燐化合物及びチタン化合物が約 3 : 1 未満のモル比で錯体中に存在する請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】 燐化合物及びチタン化合物が約 2 : 1 未満のモル比で錯体中に存在する請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】 燐化合物が燐酸エステル又は塩、亜燐酸エステル又は塩、亜燐酸又はホスフィン酸である請求項 14 記載の方法。

【請求項 17】 燐化合物が亜燐酸、ジフェニルホスファイト、フェニルホスフィン酸、ジブチルホスファイト、

ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト及び燐酸二水素ナトリウムから選ばれる請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】 チタン化合物がチタンエステルである請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 チタン化合物がテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート又はテトラ 2-エチルヘキシルチタネートである請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】 さらに、補強剤、酸化防止剤、流動促進剤、着色剤、顔料、耐衝撃性改良剤、難燃化剤、ドリップ防止剤及びこれらの任意の混合物から選んだ添加剤をポリエステル/ポリカーボネート配合物に添加する工程を含んでなる請求項 10 記載の方法。

【請求項 21】 補強剤がガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス繊維、重合体繊維、タルク、雲母、珪灰石及びこれらの任意の混合物から選んだものである請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】 ジオール及びジカルボン酸又はその誘導体を燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系の存在下で反応させることからなるポリエステルの製造法。

【請求項 23】 ジオールがブチレングリコールでありかつジカルボン酸又はその誘導体がテレフタル酸である請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】 ポリエステル化触媒系が燐化合物：チタン化合物のモル比約 3 : 1 未満の燐化合物及びチタン化合物の錯体を含有してなる請求項 22 記載の方法。

【請求項 25】 燐成分及びチタン成分から本質的になるポリエステル化触媒系。

【請求項 26】 燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系を用いてポリエステルを製造し、ついで該ポリエステルをポリカーボネートと配合する工程から本質的になるポリエステル/ポリカーボネート配合物の製造法。

【請求項 27】 ジオール及びジカルボン酸又はその誘導体を燐成分及びチタン成分を含むポリエステル化触媒系の存在下で反応させることからなるポリエステルの製造法。

【請求項 28】 ジオールとジカルボン酸又はその誘導体とをエステル化触媒の存在下で反応させることからなるポリエステル樹脂の製造法において、チタン化合物及び燐化合物の錯体から本質的になるエステル化触媒を使用することを特徴とする改良法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規ポリエステル化触媒系に関する。特に、本発明は燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系に関する。より特定の例えば、本発明は燐化合物及びチタン化合物の錯体を含有してなるポリエステル化触媒系；及びこれらの触媒

系を使用して製造されたポリエステルとポリカーボネートとの配合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリ（エチレンテレフタレート）、すなわちPET、及びポリ（ブチレンテレフタレート）、すなわちPBT、のようなポリエステルは射出成形及びチューブ押出のような成形法による製品の製造に広く使用されている。化学的安定性、耐溶剤性及び低いガス透過性を包含するポリエステルの多くの性質のために、これらは吹込成形、異形押出及び熱成形のような成形操作に

対しても魅力あるものとして有望視されている。

【0003】ポリエステルを他の樹脂と配合することによってそれらに他の有用な性質を付与することも当該技術において周知である。ポリブチレンテレフタレートは、耐高温耐荷重変形性とともに高い靱性及び延性を必要とする用途に使用するために商業的に芳香族ポリカーボネート及びゴムのような他の成分と配合されている。しかしながら、ポリエステルの製造中に又はポリエステル及びポリカーボネートの配合物を所要の高温で加工する際に、エステル-カーボネート交換反応のような化学的相互作用が生じ、その結果として強度の低下及び成形サイクル時間の増加がもたらされることが認められている。これらの化学的相互作用はポリエステルの合成工程中使用された残留チタンエステル-基ポリエステル化触媒の活性によって助長される。

【0004】これらの欠点を克服するために従来技術においてなされた種々の試みにはポリエステルの製造中にキレート触媒を使用する方法も包含されている。たとえば、McCreadyの米国特許第4,452,969号明細書にはテトラアルキルチタネートとサリチル酸メチル、リンゴ酸、グリシン又は酒石酸ジブチルのような置換カルボン酸誘導体との反応によって製造されたチタン含有キレートを使用することが教示されている。同様に、Brunelleの米国特許第4,452,970号明細書にはテトラアルキルチタネートとオルト-置換ヒドロキシ芳香族化合物との反応によって製造されたチタン含有キレート触媒の使用が教示されている。

【0005】従来技術においてなされた他の試みはエステル化反応段階の後に安定剤を添加する方法を包含している。たとえば、Salikiらの米国特許第4,031,165号明細書には脂肪族ポリエステル/芳香族ポリエステルブロック共重合体の製造のためにチタン触媒を使用し、ついでランダム共重合の生起を防止するためにある特定の燐化合物失活剤を添加することが教示されている。

【0006】Bierらの米国特許第4,115,371号明細書；及びHorlbeckらの米国特許第4,208,527号明細書にはエステル化反応後に含燐失活剤を使用することによってポリエステルの変色を減少させることが教示されている。Kuhnrichらの米

国特許第4,482,700号明細書には変色を生じないポリエステルの製造するためにチタン触媒及び亜燐酸とモノエポキシドとから製造された助剤を使用するポリエステルの製造法が教示されている。

【0007】さらに、Sugermanらの米国特許第4,600,789号、同第4,623,738号及び同第4,657,988号明細書にはカップリング剤及び再重合剤としてネオアルコキシオルガノチタネート化合物を使用することが教示されている。触媒失活剤の使用によって満足すべき結果が達成されたが、かかる追加の処理工程は費用がかかりかつ操作上の観点からも非効率的である。したがって、この余分な追加の工程を排除する触媒を開発し得たならば現在の技術水準に顕著な進歩をもたらすであろう。

【0008】今般、本発明者は、当該技術において長年にわたって探求されてきたかかる問題点は本発明のポリエステル化触媒系の使用によって満足に解決されることを認めた。驚くべきことに、本発明の新規触媒系はジカルボン酸、及び/又はその誘導体とグリコールとのポリエステル化反応に対して有効な触媒作用を発揮し得るが、芳香族エステルとカーボネートとの交換反応には触媒作用を示さないものである。

【0009】

【発明の概要】本発明によれば、燐成分及びチタン成分を含有してなる新規ポリエステル化触媒系が提供される。この触媒系は好ましくは燐化合物対チタン化合物を約3:1未満のモル比、より好ましくは約2:1未満のモル比で含む燐化合物及びチタン化合物の錯体である。好ましい燐化合物は亜燐酸、ジフェニルホスファイト、フェニルホスフィン酸、ジブチルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、燐酸二水素ナトリウム又はこれらの任意の混合物である。好ましいチタン化合物はテトライソプロピルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラブチルチタネート又はそれらの混合物である。さらに、本発明によれば、燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系を用いてポリエステルの製造し、ついで該ポリエステルのポリカーボネートと配合することからなるポリエステル/ポリカーボネート配合物の製造法が提供される。

【0010】さらにまた、本発明はジオール及びジカルボン酸を燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系の存在下で反応させることからなるポリエステルの製造法を提供するものである。

【0011】

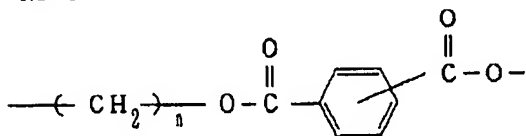
【発明の詳細な開示】本発明において使用するに適するポリエステルは一般に、好ましくは約2個ないし約10個の炭素原子を含む脂肪族ジオール、脂肪族エーテルジオール又は脂環族ジオール、又はそれらの混合物及び一種又はそれ以上の芳香族又は脂環族ジカルボン酸から誘

5

導されるものである。好ましいポリエステルは脂肪族ジオール及び芳香族ジカルボン酸から誘導されるつぎの一般式：

【0012】

【化1】



【0013】（式中、nは2-10の整数、好ましくは2-4の整数である）の反復単位をもつものである。もっとも好ましいポリエステルはポリ（エチレンテレフタレート）及びポリ（ブチレンテレフタレート）；もっとも好ましくはポリ（ブチレンテレフタレート）である。また、全組成物の重量に基づいて約0.5ないし約50＊

6

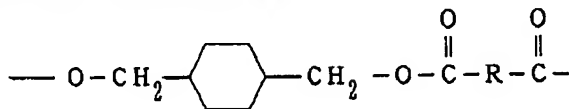
\*重量%の割合の追加量のポリオール及び／又は酸を有する上記ポリエステルも本発明において使用し得る。これらの酸は2-20個の範囲の炭素原子数をもつ脂肪族又は脂環族酸であり得る。同様に、グリコールは上記と同一範囲の炭素原子数をもつ脂環族又は脂肪族グリコールであり得る。ポリアルキレンエーテルグリコールも全グリコール部分の分子量が100-10,000の範囲である場合は使用し得る。すべてのかかるポリエステルはたとえば米国特許第2,465,319号及び同第3,047,539号明細書の教示に従って製造し得る。

10

【0014】脂環族ジオール及び芳香族ジカルボン酸から誘導されるポリエステルも有用である。これらは、たとえば次式：

【0015】

【化2】



【0016】（式中、シクロヘキサン環はそのシス-及びトランス-異性体から選ばれ、そしてRは6-20個の炭素原子を含むアリール基又は脂環式基を表わしかつ芳香族ジカルボン酸から誘導された脱カルボキシ化残基である）の反復単位をもつポリエステルを形成するようにたとえば1,4-（シクロヘキサジメタノール）のシス-又はトランス-異性体のいずれか（又はそれらの混合物）と芳香族ジカルボン酸とを縮合させることによって製造される。

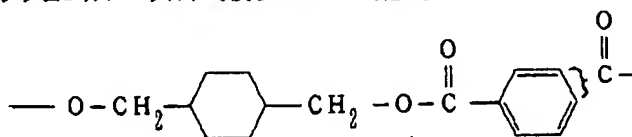
【0017】脱カルボキシ化残基Rによって表わされる芳香族ジカルボン酸の例はイソフタル酸又はテレフタル酸、1,2-ジ（p-カルボキシフェニル）エタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、等及びこ※

※これらの混合物である。1,4-又は1,5-ナフタリンジカルボン酸の場合のような融合環を含む酸も存在し得る。また、シクロヘキサジカルボン酸のような脂環族ジカルボン酸も使用し得る。好ましいジカルボン酸はテレフタル酸又はテレフタル酸とイソフタル酸との混合物である。

【0018】別の好ましいポリエステルは1,4-シクロヘキサジメタノールのシス-又はトランス-異性体のいずれか（又はそれらの混合物）とイソフタル酸及びテレフタル酸の混合物との反応によって誘導し得る。かかるポリエステルは式：

【0019】

【化3】

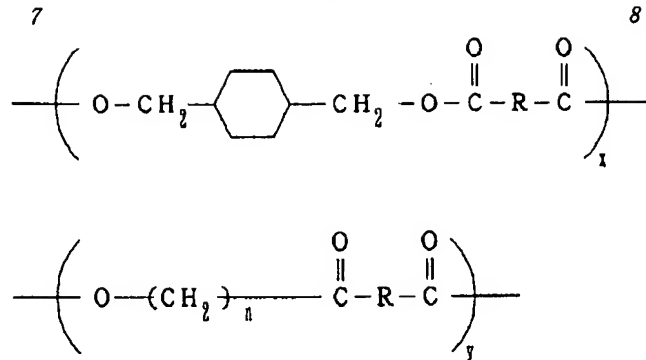


【0020】の反復単位をもつであろう。さらに別の好ましいポリエステルはシクロヘキサジメタノール、アルキレングリコール及び芳香族ジカルボン酸から誘導される共ポリエステルである。これらの共ポリエステルは、たとえば1,4-シクロヘキサジメタノールのシ

ス-又はトランス-異性体のいずれか（又はそれらの混合物）及びアルキレングリコールと芳香族ジカルボン酸とを、次式：

【0021】

【化4】

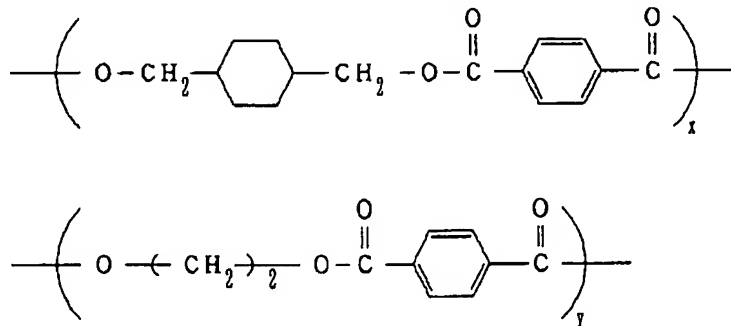


【0022】（式中、シクロヘキサン環はそのシス-及びトランス-異性体から選ばれ、Rは前記定義したとおりであり、nは2-10の整数であり、x単位は約1ないし約99重量%を構成しそしてy単位は約99ないし約1重量%を構成する）の単位をもつ共ポリエステルを形成するように、縮合させることによって製造される。かゝる好ましい共ポリエステルは1, 4-シクロヘキサ\*

\*ンジメタノールのシス-又はトランス-異性体のいずれか（又はそれらの混合物）及びエチレングリコールとテレフタル酸とを80:20:100のモル比で反応させることによって誘導し得る。これらの共ポリエステルは次式：

【0023】

【化5】



【0024】（式中、x及びyは前記の意義を有する）の反復単位を有する。本発明の実施において使用されるポリエステルは通常60:40比のフェノール:テトラクロルエタン混合物又は類似の溶剤中で20-30℃で測定して約0.4ないし約2.0dl/gの固有粘度をもつ。本発明の実施に有用な好ましいポリアルキレンアレートは少なくとも約0.5dl/gの固有粘度をもつポリ（1, 4-ブチレンテレフタレート）である。他の有用なポリエステルは少なくとも約0.5dl/gの固有粘度をもつポリエチレンテレフタレート又はポリ（1, 4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート）である。

【0025】本発明にとって臨界的な条件は本発明のポリエステルが本発明の特徴とする触媒系の存在におけるエステル化反応によって製造されることである。本発明のポリエステルの製造に有用な本発明の触媒系は燐成分及びチタン成分の両者を含有してなる。これらの触媒は一般に燐化合物及びチタン化合物の錯体の形である。燐化合物対チタン化合物のモル比は好ましくは約3:1未満、より好ましくは約2:1未満であり、約1:1未満であることもできる。

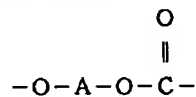
【0026】好ましい燐化合物は燐酸エステル又は塩、亜燐酸エステル又は塩、亜燐酸又はホスフィン酸、たとえば亜燐酸、ジフェニルホスファイト、フェニルホスフィン酸、ジブチルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、燐酸二水素ナトリウム、及びこれらの任意の混合物、を包含するが、それらに限定されるものではない。これらの化合物は当業者に既知の方法に従って製造され又は多数の供給源から商業的に入手し得る。

【0027】好ましいチタン化合物はテトライソプロピルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラブチルチタネート又はそれらの混合物を包含する当業者に既知のチタンのアルキルエステルを包含する。これらの化合物は当業者に既知の方法に従って製造され又は多数の供給源から商業的に入手し得る。本発明の含燐チタン触媒は一般にチタン化合物と燐化合物とを混合して錯体を形成するか、又はこれら両成分を反応器に別々に添加することによって製造される。

【0028】エステル化反応に使用される触媒の量は一般に酸又はエステルの量に基づいて約0.005ないし0.2重量%の範囲である。本発明のポリエステルの典

型的な製造法においては、ジオール、ジカルボン酸及び本発明の触媒を約180ないし約300℃に加熱してエステル化反応を行なわせる。かかるエステル化条件は当業者には既知である。

【0029】本発明の好ましい実施態様においては、該ポリエステルをついでポリカーボネート樹脂と配合する。本発明の配合物の製造に有用なポリカーボネート樹脂は一般に芳香族ポリカーボネート樹脂である。これらは典型的には、二価フェノールをホスゲン、ハロホルメート又はカーボネートエステルのようなカーボネート前駆体と反応させることによって製造される。一般的に言えば、かかるカーボネート重合体は式：



(式中、Aは該重合体の製造反応に使用される二価フェノールの二価芳香族基である)の反復構造単位をもつものとして表わし得る。好ましくは、本発明の樹脂質混合物を提供するために使用されるカーボネート重合体は約0.30ないし約1.00dl/gの範囲の固有粘度(塩化メチレン中で25℃で測定して)をもつ。かかる芳香族カーボネート重合体を提供するために使用し得る二価フェノールは官能基としてそれぞれが芳香族核の炭素原子に直接結合されている2個のヒドロキシル基を含む単環又は多環芳香族化合物である。典型的な二価フェノールは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン；ヒドロキノン；レゾルシノール；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン；2, 4'-(ジヒドロキシジフェニル)メタン；ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン；2, 2-ジヒドロキシジフェニル；2, 6-ジヒドロキシナフタリン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン；2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン；5'-クロル-2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロルジフェニルエーテル；4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジヒドロキシジフェニルエーテル；等である。

【0030】上記のポリカーボネートの製造に使用するに同様に適する他の二価フェノールは米国特許第2, 999, 835号、同第3, 038, 365号、同第3, 334, 154号及び同第4, 131, 575号明細書に開示されている。これらの芳香族ポリカーボネート

は、たとえば上記したとき既知の方法、たとえば上記引用した特許文献及び米国特許第4, 123, 436号明細書に記載される方法に従って二価フェノールをホスゲンのようなカーボネート前駆体と反応させることによって、又は米国特許第3, 153, 008号明細書に記載されるようなエステル交換法によって、あるいは当業者に既知の他の方法によって製造し得る。

【0031】本発明のポリカーボネート混合物の製造に使用するためにカーボネート単独重合体よりもカーボネート共重合体又は相互重合体が望ましい場合には、2種又はそれ以上の異なる二価フェノールを使用するか又は二価フェノールとグリコールとの共重合体、又は二価フェノールとヒドロキシ末端又は酸末端ポリエステルとの共重合体又は二価フェノールと二塩基酸との共重合体を使用することもできる。米国特許第4, 001, 184号明細書に記載されるような分岐状ポリカーボネートも有用である。また、線状ポリカーボネート及び分岐状ポリカーボネートの配合物を使用することもできる。さらに、上記した物質の任意の配合物を芳香族ポリカーボネートを提供するための本発明の実施に使用し得る。

【0032】いずれにせよ、本発明の実施に使用するに好ましい芳香族カーボネートは単独重合体、たとえば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)、から誘導される単独重合体であり、これはたとえばゼネラル・エレクトリック社から登録商標“レキサン(Lexan)”として商業的に入手し得る。

【0033】典型的には、ポリエステル及びポリカーボネートの配合物は約1ないし約9重量部のポリカーボネート及び約9ないし約1重量部のポリエステルを含有するであろう。好ましい実施態様においては、これらの配合物中のポリカーボネートの量は約5ないし約95重量部、より好ましくは約15ないし約85重量部、もっとも好ましくは約40ないし約60重量部の範囲であろう。それに対応して、ポリエステルの量は約95ないし約5重量部、より好ましくは約85ないし約15重量部、もっとも好ましくは約60ないし約40重量部の範囲であろう。

【0034】随意にポリカーボネート樹脂と配合される本発明のポリエステル樹脂はさらに補強剤、酸化防止剤、流動促進剤、顔料、耐衝撃性改良剤、難燃化剤、ドリップ抑制剤、等を包含するが、これらに限定されない任意慣用の添加剤と所望の割合で組み合わせ得る。本発明の実施に有用な補強剤は典型的にはガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス繊維、重合体繊維及びそれらの混合物、又はタルク、雲母、珪灰石のような鉱物質補強剤、前記の任意の混合物等から選定される。

【0035】本発明で使用される樹脂成分及びその他の成分は当業者に周知の方法によって好都合に一緒に配合処理される。ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂

及び他の任意の添加剤又は変性剤からなる配合物は約480ないし約550°Fの温度で押出機中に供給される。得られる押出体はついでペレット又は他の適当な形に細分化される。この混合物をついで射出成形機のような慣用の成形機中に供給して本発明の組成物を含んでなる新規製品を提供する。成形温度は約500ないし約580°Fであることができ、その際の金型温度は約100ないし約250°Fである。

【0036】

【実施例の記載】つぎに本発明を実施例を挙げてさらに10に示す。詳述するが、これらは何等特許請求の範囲に規定した本発明の範囲を限定するものではない。

# \*実施例1-5

攪拌機及び蒸留器溜出物冷却器及びトラップを備えた容量1リットルのガラス製反応器中でジメチルテレフタレート97g及び1,4-ブタンジオール75mlを種々の触媒の存在下で反応させる。当初、反応温度は0.5-1時間の間150-175℃であり、ついで温度を250-260℃まで上昇させかつ圧力を0.15-0.25mmHgまで低下させて1-4時間ポリエステル化を行なわせた。結果を使用した触媒の組成と共に第1表

【0037】

【表1】

第1表

実施例番号	1	2	3	4	5
触媒, mg					
ジ (ジオクチル) ホスファート	50	—	—	—	—
テトライソプロピルチタネート <sup>a</sup>	—	50	—	—	—
チタンIV、ビス (ジオクチル) -	—	—	—	—	—
ホスファート-0、エチレンジオラト <sup>b</sup>	—	—	175	—	—
1:2 モル比のテトライソプロピル	—	—	—	—	—
チタネート(TPT) 及びジフェニル	—	—	—	—	—
デシルホスファイト <sup>c</sup>	—	—	—	300	—
1:4 モル比のTPT 及びジフェニル	—	—	—	—	—
デシルホスファイト	—	—	—	—	600
1:2 モル比のTPT 及びフェニル	—	—	—	—	—
ホスフィン酸	—	—	—	—	—
性質					
熔融粘度、ポイズ <sup>d</sup>	2600	—	4600	2000	—
備考	A	B	A	C	A

注:

<sup>a</sup> = “ケンリッチ (Kenrich)” KR41B、ケンリッチ・ベトロケミカルズ社製

<sup>b</sup> = “ケンリッチ” KR212、ケンリッチ・ベトロケミカルズ社製

<sup>c</sup> = “フェロ (Ferro)” 904、フェロ社製

<sup>d</sup> = 250℃で測定

A=白色重合体

B=反応を生起せず

30 C=おそい反応、白色生成物

第1表のデータは本発明の触媒 (実施例3、4及び5) は有効なエステル化触媒であることを示している。

【0038】実施例6-9

重合時間及び触媒成分のモル比を変更した以外は実施例1-5の方法を反復する。結果を第2表に示す。

【0039】

【表2】

第2表

実施例番号	6A <sup>a</sup>	6	7	8	9
触媒, ppm <sup>d</sup>					
テトライソプロピルチタネート	90	—	—	—	—
1:2 モル比のテトライソプロピル	—	90	—	—	—
チタネート/ジイソプロピル	—	—	—	—	—
ホスファイト	—	—	90	—	—
1:2.5 モル比のテトライソプロ	—	—	—	—	—
ピルチタネート/ジイソプロピル	—	—	—	—	—
ホスファイト	—	—	—	90	—
1:3 モル比のテトライソプロピル	—	—	—	—	—
チタネート/ジイソプロピル	—	—	—	—	—

13					14
ホスファイト					
ジ (ジオクチル) ホスファート	—	—	—	—	90
テトライソプロピルチタネート <sup>b</sup>					
性質					
重合時間、分	100	130	165	220	110
溶融粘度、ポイズ <sup>c</sup>	16900	19000	16500	3200	14000

注:

\* = 比較例

<sup>a</sup> = 最終重合体生成物中の ppm チタンとして表わした濃度

<sup>b</sup> = ケンリッチ・ベトロケミカルズ社製

<sup>c</sup> = ティニマス・オルセン溶融プラストメーターを用いて 250℃、21,600 g 重量、5 分の予熱時間で、0.615 インチ (長さ) × 0.042 インチ (直径) のオリフィスを通じて測定した。

【0040】上記第2表から、本発明の触媒を用いた場合、同一の触媒濃度で高粘度の樹脂を製造し得ることを\*

\* 認め得る。

## 実施例 10-14

実施例 6-9 からのポリエステル (PBT) 生成物の試料を粉末化する。これらの粉末状生成物についてビスフェノール-A ポリカーボネート (PC) 粉末と 0.85 : 1.0 重量比で混合する。これらの PBT/PC 配合物についてモンサント社のメルトレオメーター中に装入しそして 300℃ に 5 分間加熱する。加熱後、この物質を速やかに押出しそして得られる押出体の一部をつぎに示す幾分厳しい条件の DSC プログラムに従う示差走査熱量計 (DSC) を用いて分析する。

## DSC プログラム

開始温度	最終温度	加熱速度	保持時間	注
40℃	260℃	20℃/分	N/A	第一加熱
260℃	260℃	0℃/分	20分	
260℃	200℃	20℃/分	N/A	
200℃	200℃	0℃/分	10分	
200℃	260℃	20℃/分	N/A	第二加熱

PBT の融点を測定する。第一の加熱から第二の加熱の間の融点の差が大きくなるほど、ポリカーボネート/ポリエステルの交換反応の程度がより大になる。結果を後※

※記の第3表に示す。

【0041】

【表3】

第3表

実施例番号	10A <sup>a</sup>	10	11	12	13	14
ポリエステル	A	B	C	D	E	F
物理的性質						
融点、℃						
第一加熱	227	227	228	226	221	227
第二加熱	203	218	224	224	214	211
ΔT	24	9	4	2	7	16

注:

\* = 比較例

A = 実施例 6A<sup>a</sup>

B = 実施例 6

C = 実施例 7

D = 実施例 8

E = 実施例 9

F = 1 : 1 比の TPT/ジイソプロピルホスファイト触媒を Ti 濃度 90 ppm で使用して製造した PBT

第3表のデータは本発明に従って製造されたポリエステル/ポリカーボネート配合物は従来技術の触媒を用いて製造されたポリエステルを使用して製造された配合物と比較してエステル-カーボネート交換反応を低下させるという顕著な改良を与えることを示している。

【0042】実施例 15-26

ポリエステル/ポリカーボネート樹脂配合物のエステル/カーボネート交換反応をジフェニルカーボネート (DPC) とビスブチレンベンゾエートとの反応をモデルとして説明する。フェニルベンゾエート対 DPC の比を反応の度合を決定するために使用しそして 80/100 メッシュ W. HP. 10 フィートカラム上の 5% OV-101 を使用する気相クロマトグラフィーによって測定した。実験方法はつぎのとおりである。

【0043】DPC 1.1 g (5 ミリモル) 及びブチレンビスベンゾエート 1.5 g (5 ミリモル) を大型の試験管中で混合しそして 250℃ に加熱しかつ十分に攪拌して均質溶液を得た。これらの混合物が完全に溶解した後、触媒溶液 (一般に塩化メチレン中の) をシリンジによって添加した。これらの溶液を一様に振盪しそして 10 分、20 分及び 30 分の反応時間後にこれらの溶液の

小部分（アリコート）を取り出した。これらのアリコートに $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で希釈し、そして気相クロマトグラフィーによって分析した。触媒溶液の割合は特に示さない限り $5 \times 10^{-3}$ ミリモルのTiが使用されるように選定した。

\*プロピル又はテトラエチルヘキシルチタネートに対応する燐化合物と混合し、ついで $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で希釈することによって製造した。結果を後記の第4表に示す。

【0045】

【表4】

【0044】これらの燐/チタン触媒溶液はテトライソ\*

実施例番号	第4表															26A*
	15A*	15B*	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
触媒																
テトライソプロピルチタネート	x	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
(以下“TPT”と略称)																
テトラ-2-エチルヘキシル	--	x	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
チタネート (以下“TOT”と略称)																
2当量ジフェニルホスファイト+TPT	--	--	x	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
2当量フェニルホスフィン酸+TPT	--	--	--	x	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
2当量ジブチルホスファイト+TPT	--	--	--	--	x	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
2当量ジイソプロピルホスファイト+TPT	--	--	--	--	--	x	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
2当量ジフェニルデシルホスファイト+TPT	--	--	--	--	--	--	x	--	--	--	--	--	--	--	--	
TOT+100 mg 磷酸二水素ナトリウム	--	--	--	--	--	--	--	x	--	--	--	--	--	--	--	
TOT+100 mg 亜硫酸	--	--	--	--	--	--	--	--	x	--	--	--	--	--	--	
1当量ジフェニルホスファイト+TPT	--	--	--	--	--	--	--	--	--	x	--	--	--	--	--	
1当量フェニルホスフィン酸+TPT	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	x	--	--	--	--	
1当量ジブチルホスファイト+TPT	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	x	--	--	--	
1当量ジイソプロピルホスファイト+TPT	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	x	--	--	
1当量ジフェニルデシルホスファイト+TPT	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	x	--	
TOT+100mg 磷酸二水素ナトリウム	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	x	
性質																
フェニルベンゾエート:DPC比	1.71	2.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.03	0.00	0.38	0.00	0.26	1.79	
* = 比較例																

【0046】1:1及び2:1のモル比をもつ燐及びチタンの錯体はエステル/カーボネートの交換反応の防止

17

に有効であることが認められる。上記した特許文献のすべてをこゝに参考文献として組み入れる。前記詳述したところに基づき、本発明の多くの変形は当業者には自明であろう。チタンの他のアルキルエステルのような広範囲の他のチタン化合物を本発明の触媒系に使用し得る。同様に、たとえば亜リン酸のような他のリン化合物を本発明の触媒系に使用し得る。これらの触媒はポリエチレンテ

18

レフタレート及びポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)を包含するが、それらに限定されない任意の既知のポリエステル製造に使用し得る。さらに、本発明のポリエステルとポリカーボネートのような他の熱可塑性樹脂との配合物は慣用の添加剤も含有し得る。すべてのかかる自明の修正ないし変形は特許請求の範囲に規定した本発明の意図する範囲内である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・ジェラルド・シャノン  
アメリカ合衆国、インディアナ州、エバン  
スビル、チェリー・ヒル・ドライブ、518  
番